

где $(E_0 - E)$ - разность между термодинамическим значением э. д. с. E_0 для заданного перепада давлений кислорода на электродах и экспериментальным ее значением E , отклонение которой от E_0 определяется неионной составляющей проводимости твердого электролита. При стремлении разности к нулевому значению при любой величине σ_0 коэффициент π также будет приближаться к нулю.

Таким образом, измерение величины π при выполнении условий $P_p \gg P_2 \gg P_1 \gg P_e$ или $P_p \gg p_2 \gg p_1 \gg p_e$ на границах кислородпроводящего твердого электролита дает возможность определения суммарной неионной составляющей электропроводности, соответствующей определенным давлениям кислорода. Не менее важным является решение обратной задачи, а именно проведение расчетов ионного массопереноса по известным величинам парциальных проводимостей. В случае превышения экспериментальных значений проницаемости над расчетными можно по разности этих величин производить оценку массопереноса, протекающего не по вагнеровскому механизму, т. е. оценивать негерметичность твердоэлектролитной мембраны.

Экспериментально кислородная проницаемость для твердого электролита на основе оксида циркония уже исследовалась рядом авторов [5], в том числе и в наших работах [6]. Однако сравнивать результаты разных исследований можно лишь при условии, если они проводились при одних и тех же значениях давления кислорода на границах твердого электролита. Полученная разными авторами величина проницаемости для электролитов составов $Zr_{0,89}Ca_{0,11}O_{1,89}$, $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$, $Zr_{0,89}Mg_{0,11}O_{1,89}$, $Zr_{0,86}Mg_{0,14}O_{1,86}$, $Zr_{0,91}Y_{0,09}O_{1,955}$ для давления кислорода 0,21 атм и температуры 1473 К изменяется для электролитов различного состава в пределах от $1,8 \cdot 10^{-10}$ до $4,0 \cdot 10^{-11}$ моль-см \cdot с $^{-1}$. При этом каких-либо закономерностей в изменении проницаемости от содержания и типа стабилизирующих добавок не обнаружено, а некоторое расхождение результатов можно объяснить ошибками эксперимента. Отметим, что измерения проницаемости проводились в областях давлений кислорода, когда твердые электролиты обладают преимущественно ионной проводимостью. Для экспериментальной проверки выполнения соотношения (8) требуются измерения величины кислородной проницаемости твердых электролитов в областях значений химического потенциала кислорода на электродах, при которых электронная либо дырочная проводимость становится преобладающей.

1. Vyshatko, N.P., Kharton, V.V., Shaula, A.L., Naumovich, E.N., Marques, F.M.B. // Mater. Res. Bull. 2003. Vol. 38. P. 185.
2. Douglass, D.L., Wagner, C. // J. Electrochem. Soc. 1966. Vol. 113. P. 671.
3. Schmalzried, H. // Z. physik. Chemie, NF. 1963. Vol. 38. P. 87.
4. Вечер, Д.В. О применении твердых электролитов с флюоритной структурой в гальванических элементах для термодинамических исследований: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1970.
5. Fouletier, J. // J. Electrochem. Soc. 1976. Vol. 123, № 2. P. 204.
6. Самохвал, В.В., Вечер, А.А., Лойко, Г. И. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 9. С. 2275.

Поступила в редакцию 09.02.05.

Виктор Васильевич Самохвал - доктор химических наук, доцент, проректор по учебной работе.

УДК 541.18:535

С.А. ВОРОБЬЕВА, А.В. КУХТО, Э.Э. КОЛЕСНИК, А.И. ЛЕСНИКОВИЧ, М.Н. НИЧИК

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ПОЛИЭПОКСИПРОПИЛКАРБАЗОЛА

The composites based on silver nanoparticles and poly-(epoxypropyl)-carbasole have been obtained. Adsorption and luminescence spectra of solutions and thin films have been studied. It was shown some differences between films and solution from which nanocomposite films were obtained.

Композиты, содержащие наночастицы металлов, обладают, как правило, рядом свойств, необходимых для создания новых перспективных материалов различного назначения. Введение металлических наночастиц в полимер приво-

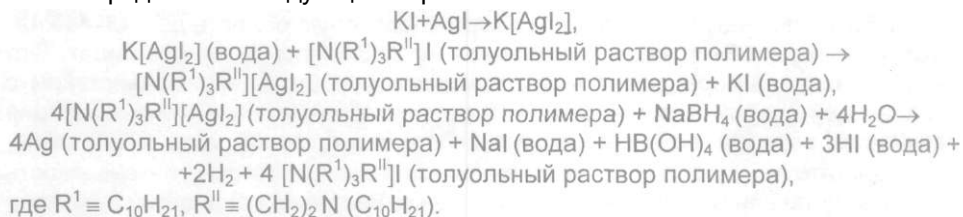
дит к изменению свойств как матрицы, так и наночастиц. При определенных условиях неэлектропроводные полимеры становятся электропроводными [1]. Металлические наночастицы резко изменяют распределение электрического поля в полимере, что, как и в островковых структурах, приводит к дополнительной эмиссии электронов [2]. Наличие же оболочки из органических молекул на поверхности может существенно изменить работу выхода электронов из металла [3], что позволит регулировать свойства электропроводности. Преобразуются и оптические свойства таких систем, приводя к усилению света и даже генерации лазерного излучения [4]. Основная часть исследований оптических свойств металлополимерных нанокомпозитов до настоящего времени выполнялась с использованием непроводящих полимеров, хотя проводящие полимеры могут обладать новыми уникальными свойствами. Так, нами было обнаружено увеличение яркости и эффективности электролюминесценции электроактивного полимера при введении в него наночастиц серебра [5], подтверждающееся и модельными расчетами [6]. При определенном взаимном расположении молекулы электроактивного полимера образуют электропроводные мостики между наночастицами, что приводит к резкому изменению свойств электропроводности.

В настоящей работе представлены результаты исследований оптических свойств электропроводящего полимера полиэпоксипропилкарбазола (ПЕПК) с наночастицами серебра, полученными методом межфазного синтеза непосредственно в растворе полимера. Суть межфазного синтеза заключается во взаимодействии реагентов, растворенных в разных фазах двухфазных систем. Наличие границы раздела, а также пространственная разобщенность реагентов и продуктов реакции создают особые условия для формирования частиц дисперсной фазы. Различные условия образования и роста зародышей кристаллов осаждаемых веществ в каждой из двух фаз системы вода - аполиарный растворитель позволяют получать неорганические вещества со свойствами, отличными от свойств веществ, осаждаемых из гомогенных растворов [7-10].

Материал и методика

Коллоидные растворы серебра получали путем окислительно-восстановительного взаимодействия комплекса серебра с четвертичным аммониевым основанием и борогидрида натрия, растворенных в органической и водной фазах двухфазной системы соответственно. Для получения комплексного соединения серебра с дидециламиноэтил-β-тридециламмония иодидом (ЧАС) к свежесозданному AgI ($3 \cdot 10^{-3}$ М) добавляли 2,5-кратный избыток 0,1 М раствора KI и встряхивали до образования истинного раствора. Необходимый для синтеза объем толуола разделяли на две части, в одной из них растворяли ПЕПК, в другой - ЧАС. Комплексное соединение серебра экстрагировали толуольным раствором ЧАС в течение 10 мин. К полученному экстракту приливали толуольный раствор ПЕПК. Раствор комплексного соединения серебра (100 мл) приливали к 50 мл водного раствора NaBH₄ ($6 \cdot 10^{-2}$ М) и перемешивали, не нарушая границы раздела фаз, при комнатной температуре в течение 5 ч. Содержание полиэпоксипропилкарбазола в толуоле составляло 1 мас. %.

В общем виде схему протекающих при формировании серебра реакций можно представить следующим образом:



После завершения реакции органическую фазу отделяли от водной и использовали для изготовления пленок полиэпоксипропилкарбазола с включенными в них наночастицами серебра. Для этого полученный коллоидный раствор серебра в толуольном растворе ПЕПК наносили на кварцевое стекло, вращающееся со скоростью 500 об/мин. По истечении 20 с центрифугу отключали.

Коллоидные растворы серебра в толуольном растворе ПЕПК и полученные с их использованием пленки исследовали методами атомно-абсорбционного анализа, электронной микроскопии и оптической спектроскопии. Концентрацию серебра в растворах определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAS-1N (Карл Цейс, Йена). Электронно-микроскопические исследования проводили с помощью электронного микроскопа LEO-906E. Спектры поглощения записывали на спектрофотометре Cary 500 Scan UV-VIS-NIR (Varian Ltd), спектры флуоресценции - на спектрофлуориметре SFL-1211A (Solar TII). Толщину полученных пленок измеряли на рефрактометре МИИ-4.

Результаты и их обсуждение

В результате окислительно-восстановительного взаимодействия в органической фазе, представляющей собой раствор ПЕПК в толуоле, образуется красновато-коричневый коллоидный раствор серебра, который сохраняет седиментационную устойчивость в течение 6-8 сут. Образование наночастиц серебра начинается через 10 мин после смешения реагентов и завершается спустя 3 ч.

В соответствии с данными атомно-абсорбционного анализа содержание серебра в свежеприготовленном коллоидном растворе составляет $1,3 \cdot 10^{-3}$ М. Толщина пленок Ag/ПЕПК не превышала 150 нм.

Результаты электронно-микроскопических исследований частиц серебра в матрице полиэпоксипропилкарбазола представлены на рис. 1. Видно, что частицы серебра в полиэпоксипропилкарбазоле имеют вид дискретных сферических частиц диаметром 2-7 нм. Для них характерно узкое распределение по размерам ($\delta = 0,29$).

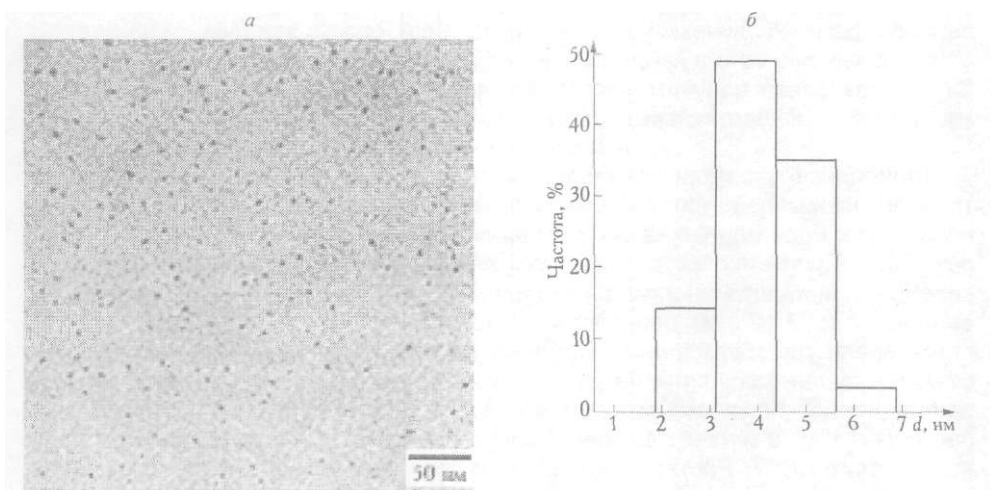


Рис. 1. Микрофотография (а) и гистограмма (б) частиц серебра в пленке полиэпоксипропилкарбазола

Спектры поглощения и флуоресценции растворов и пленок представлены на рис. 2 и 3. В оптических спектрах наблюдается широкий пик кривой поглощения при 455 нм с последующим сдвигом в коротковолновую область до 443-446 нм. Этот максимум обусловлен плазмонным поглощением в наночастицах, его форма и ширина определяются их размерами и формой, взаимодействием с окружающей средой и температурой. В принципе возможна и люминесценция наночастиц серебра, однако ее интенсивность, как правило, мала. ПЕПК обладает достаточно широкой я-электронной системой, поэтому интенсивность спектров поглощения и люминесценции высока. Введение наночастиц в раствор ПЕПК не оказывает видимого влияния на его спектр. Спектры поглощения растворов и пленок ПЕПК достаточно близки. Однако в пленках спектр поглощения несколько изменяется при добавлении наночастиц, в частности, появляется широкое бесструктурное длинноволновое плечо, обусловленное, по-видимому, поглощением наночастиц серебра (см. спектр поглощения раствора - рис. 2, кривая 3).

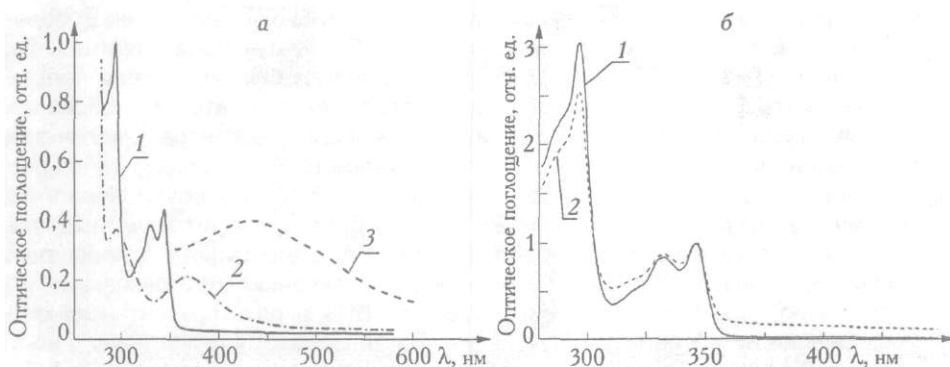


Рис. 2. Спектры поглощения:

а - толуольных растворов ПЕПК (1), ЧАС (2), Ag-коллоида (3); б - пленок ПЕПК без (1) и с Ag наночастицами (2)

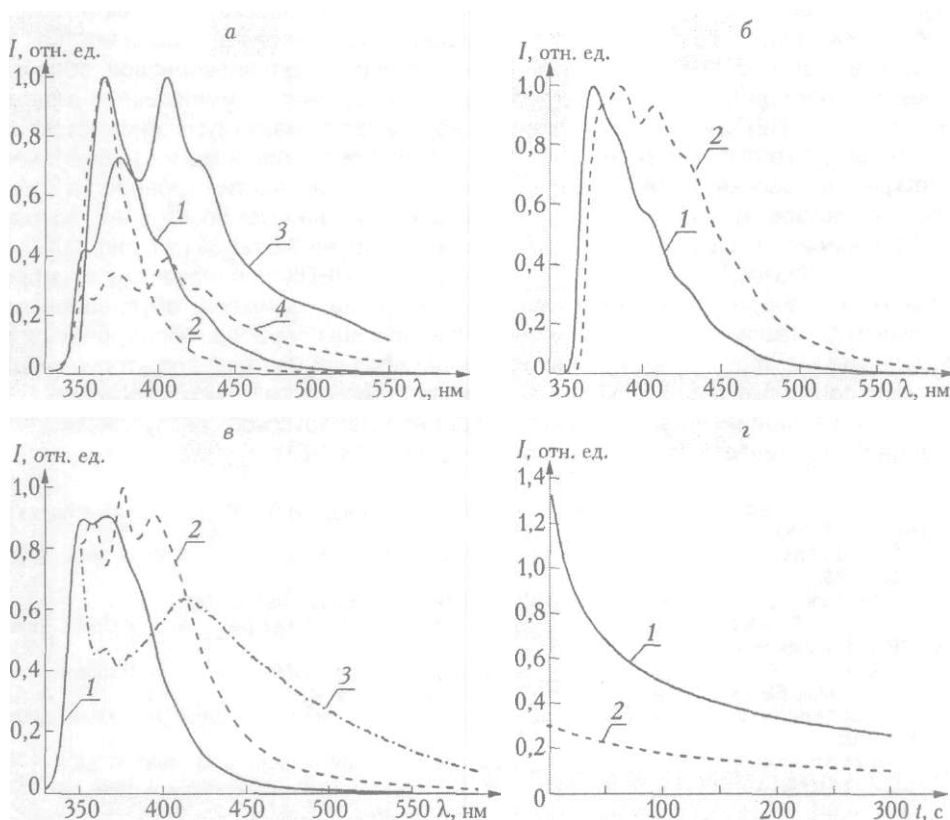


Рис. 3. Спектры флуоресценции:

а-растворов (1, 2) и пленок ПЕПК (3, 4) без (1, 3) и с наночастицами (2, 4); б - толуольного раствора ПЕПКс концентрацией 1 % (1) и 5 % (2); в - раствора ЧАС до реакции восстановления (3) и после (1, 2), возбуждение на $\lambda=290$ нм (1) и 340 нм (2), интенсивность кривой 3 увеличена в 100 раз; г - кинетика затухания флуоресценции на $\lambda=408$ нм в пленке ПЕПК со свежеприготовленным Ag-коллоидом (1) и с состарившимся (2)

При добавлении наночастиц спектры флуоресценции как растворов, так и пленок слабо изменяют форму. Присутствие наночастиц сказывается только на интенсивности флуоресценции: в растворе и в пленке она уменьшается приблизительно в два раза. Наблюдаемое тушение может быть обусловлено как наночастицами, так и участвующими в их формировании реагентами. Форма спектра флуоресценции и его интенсивность существенно не изменяются в растворе чистого ПЕПК до и после проведения реакции восстановления (без серебра). Наиболее вероятно, что тушение связано с тяжелыми и парамагнитными частицами ЧАС, сохраняющимися и в пленке. Спектры же флуоресценции

(рис. 3 а) растворов и пленок различаются значительно: спектр пленок более структурный. В спектре флуоресценции пленок ПЕГК с наночастицами и без них в длинноволновой области наблюдается широкая бесструктурная полоса. Это может быть связано, например, с иницированием агрегатов или образованием люминесцирующих комплексов из участвующих реагентов. Увеличение концентрации чистого ПЕГК в толуольном растворе до 5 % привело к перераспределению интенсивностей полос в спектре (рис. 3 б), что обусловлено, по-видимому, реабсорбцией и агрегацией. Реабсорбция приводит к уменьшению интенсивности в коротковолновой области спектра, а агрегация - к появлению излучения в длинноволновой области и общему тушению флуоресценции [7]. Действительно, при увеличении концентрации ПЕГК в пять раз интенсивность флуоресценции возросла всего в два раза. Пик в области 410 нм принадлежит димеру карбазола. В то же время спектры флуоресценции раствора ЧАС без ПЕГК резко отличаются до реакции восстановления и после (рис. 3 в), причем интенсивность свечения восстановленного ЧАС возрастает на два порядка и оказывается сравнимой с интенсивностью свечения ПЕГК. Однако на спектр люминесценции пленок введение ЧАС существенного влияния не оказывает. Как в растворе, так и в пленке интенсивность свечения в длинноволновой области уменьшается при добавлении наночастиц, что указывает на уменьшение агрегации молекул ПЕГК. Интенсивность длинноволнового максимума снижается со временем даже при возбуждении малоинтенсивным светом в момент измерения спектра флуоресценции (рис. 3 г). В целом влияние наночастиц серебра на спектрально-люминесцентные свойства исследованных нанокмозитов на основе ПЕГК невелико, что связано с его малой концентрацией 0,0125 % (см. рис. 1).

Таким образом, в нанокмозитах на основе ПЕГК и наночастиц серебра обнаружено значительное тушение флуоресценции полимера, обусловленное сложным составом получаемых пленок. Наночастицы серебра, образующиеся в результате межфазного взаимодействия в двухфазной системе вода/толуольный раствор полиэпоксипропилкарбазола, снижают агрегацию молекул полимера.

Работа выполнена при частичной поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Х04-073).

1. Помогайло, А.Д., Розенберг, А.С., Уфлянд, И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М., 2000. С. 607.
2. Fedorovich, R.D., Naumovets, A.G., Tomchuk, P.M. // Phys. Rep. 2000. Vol. 328. P. 73.
3. Фоменко, В.С. Эмиссионные свойства материалов, Киев, 1981. С. 147.
4. Hide, F., Schwartz, B.J., Diaz-Garcia, M.A., Heeger, A.J. // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 256. P. 424.
5. Kukhta, A.V., Kolesnik, E.E., Taoubi, M.I. et al. // Proc. 11 Int. Workshop on inorganic and Organic Electroluminescence (Ghent, 2002). Ghent, 2002. P. 457.
6. Kukhta, A.V., Kolesnik, E.E., Ritchik, D.V. et al. // J. Optoe. Adv. Mater. 2004. Vol. 6. P. 405.
7. Барашков, Н.Н., Гундер, О.А. Флуоресцирующие полимеры, М., 1987. С. 59.
8. Vorobyova, S.A., Lesnikovich, A.I., Sobal, N.S. // Colloids Surf. 1999. Vol. 152. P. 375.
9. Vorobyova, S.A., Lesnikovich, A.I., Muchinskii, V.V. // Colloids Surf. 1999. Vol. 150. P. 297.
10. Vorobyova, S.A., Lesnikovich, A.I., Sobal, N.S. // Colloids Surf. 2001. Vol. 152. P. 375.

Поступила в редакцию 21.01.05.

Светлана Александровна Воробьева - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИИФХП БГУ.

Александр Васильевич Кухто - кандидат физико-математических наук, заведующий сектором СЭСО Института молекулярной и атомной физики НАН Беларуси.

Эдуард Эдуардович Колесник - научный сотрудник Института молекулярной и атомной физики НАН Беларуси.

Анатолий Иванович Лесникович - академик, доктор химических наук, профессор, заместитель председателя Президиума НАН Беларуси, заведующий кафедрой общей химии и методики преподавания химии.

Мария Николаевна Ничик - аспирант кафедры общей химии и методики преподавания химии. Научный руководитель - А.И. Лесникович.